

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-100358

(43)Date of publication of application : 13.04.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/498

(21)Application number : 11-273670

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1999

(72)Inventor : YAMANE KATSUTOSHI

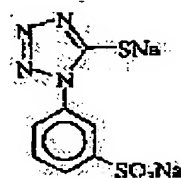
(54) BLACK-AND-WHITE HEAT DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE MATERIAL AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a black-and-white heat developable photosensitive material for laser exposure having great covering power, giving high Dmax and less liable to the reduction of sensitivity (desensitization) in storage.

SOLUTION: The black-and-white heat developable photosensitive material contains a reducing agent for silver ions, a binder, the non-photosensitive silver salt of a fatty acid and photosensitive silver halide on one face of the substrate. The photosensitive silver halide is grains of 10-50 nm average grain size prepared separately from the non-photosensitive silver salt. The photosensitive material further contains a compound of the formula $[(Z)mL]1$ (1), for example, formula 2.

—式(1) $[(Z)mL]1$ $0 \leq m \leq 1$



式 2

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-100358
(P2001-100358A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 2	G 0 3 C 1/498	5 0 2 2 H 1 2 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平11-273670

(22) 出願日 平成11年9月28日 (1999.9.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山根 勝敏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社足柄研究所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB05 AB06 AB25 AB28
BB00 BB02 BB26 BC00 BC12
CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 白黒熱現像感光材料及びその製造方法

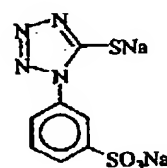
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 カバリングパワーが大きく高いDmaxを得られる感光材料であり、かつ、経時保存において感度減少(減感)の少ないレーザー露光用白黒熱現像感光材料の提供。

【解決手段】 支持体の一面上に銀イオンのための還元剤、バインダー、非感光性脂肪酸銀塩及び感光性ハロゲン化銀を含有する白黒熱現像感光材料において、感光性ハロゲン化銀が非感光性脂肪酸銀塩とは独立に調製された平均粒子サイズが10nm~50nmの粒子であり、かつ白黒熱現像感光材料が下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする白黒熱現像感光材料。

一般式(1) $[(Z) \cdot L] \cdot ASM^1$

例えば



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の一方面上に銀イオンのための還元剤、バインダー、非感光性脂肪酸銀塩及び感光性ハロゲン化銀を含有する白黒熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀が該非感光性脂肪酸銀塩とは独立に調製された平均粒子サイズが10nm～50nmの粒子であり、かつ該白黒熱現像感光材料が下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする白黒熱現像感光材料。

$[(Z)_nL]_mASM^1$ 一般式(1)

〔一般式(1)中、Zは $-SO_3M^2$ 、 $-COOR^1$ 、 $-OH$ 、 $-NHR^2$ を表し、ここで M^2 は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 R^1 は水素原子、アルカリ金属原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、 $-COR^1$ 、 $-COOR^1$ 又は $-SO_2R^1$ を表し、ここで R^1 は水素原子、脂肪酸基または芳香族基を表し；mは1以上の整数を表し、mが2以上の場合、m個のZ基は互いに同一でも相違していてもよく；Lは単結合または連結基を表し；nは1以上の整数を表し、nが2以上の場合、n個の(Z)。L基は互いに同一でも相違していてもよく；Aは置換基を有していてもよい複素環基を表し、 M^1 は水素原子またはアルカリ金属原子を表す。〕

【請求項2】 一般式(1)で表される化合物が非感光性脂肪酸銀塩に吸着していることを特徴とする請求項1に記載の白黒熱現像感光材料。

【請求項3】 感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが10nm～45nmであることを特徴とする請求項1または2に記載の白黒熱現像感光材料。

【請求項4】 感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが10nm～40nmであることを特徴とする請求項1または2に記載の白黒熱現像感光材料。

【請求項5】 支持体の一方面上に銀イオンのための還元剤、バインダー、非感光性脂肪酸銀塩及び感光性ハロゲン化銀を含有する白黒熱現像感光材料の製造方法において、下記一般式(1)で表される化合物を非感光性脂肪酸銀塩にあらかじめ吸着させる工程、平均粒子サイズが10nm～50nmである感光性ハロゲン化銀粒子を調製する工程、及び一般式(1)で表される化合物が吸着した上記非感光性脂肪酸銀塩と上記感光性ハロゲン化銀粒子とを混合する工程を含むことを特徴とする、白黒熱現像感光材料の製造方法。

$[(Z)_nL]_mASM^1$ 一般式(1)

〔一般式(1)中、Zは $-SO_3M^2$ 、 $-COOR^1$ 、 $-OH$ 、 $-NHR^2$ を表し、ここで M^2 は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 R^1 は水素原子、アルカリ金属原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、 $-COR^1$ 、 $-COOR^1$ 又は $-SO_2R^1$ を表し、ここで R^1 は水素原子、脂肪酸基または芳香族基を表し；mは1以上の整数を表し、

mが2以上の場合、m個のZ基は互いに同一でも相違していてもよく；Lは単結合または連結基を表し；nは1以上の整数を表し、nが2以上の場合、n個の(Z)。L基は互いに同一でも相違していてもよく；Aは置換基を有していてもよい複素環基を表し、 M^1 は水素原子またはアルカリ金属原子を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できないものがない。

【0003】一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許第3152904号明細書、同第3457075号明細書およびB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1996年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例えば、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例えば、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば80℃以上) に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像

は、露光領域に形成される。上記技術は、米国特許第2910377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示され、そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャーFM-DP Lが発売された。このような非感光性脂肪酸銀塩と感光性ハロゲン化銀を用いた白黒熱現像感光材料においては、より小さなハロゲン化銀粒子を用いることによってカバリングパワーが上昇し、より高い最高光学濃度(Dmax)を得ることができる。しかしながらハロゲン化銀粒子を微細化していくとハロゲン化銀への増感色素の吸着が弱くなり、経時保存における感度の減感が大きくなることが問題となり、解決手段が待たれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。即ち、本発明はカバリングパワーが大きく高いDmaxを得られる感光材料であり、かつ、経時保存において感度減少(減感)の少ないレーザー露光用白黒熱現像感光材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、10nm～50nmの平均粒子サイズを有する感光性ハロゲン化銀を使用すると同時に本明細書に定義される一般式(1)で表される化合物を使用することによって所望の効果を奏する優れた熱現像感光材料を提供しうることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、支持体の一方面上に銀イオンのための還元剤、バインダー、非感光性脂肪酸銀塩及び感光性ハロゲン化銀を含有する白黒熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀が該非感光性脂肪酸銀塩とは独立に調製された平均粒子サイズが10nm～50nmの粒子であり、かつ該白黒熱現像感光材料が下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする白黒熱現像感光材料が提供される。

〔(Z)・L〕・ASM¹ 一般式(1)

〔一般式(1)中、Zは-SO₃M²、-COOR¹、-OH、-NHR²を表し、ここでM²は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、R¹は水素原子、アルカリ金属原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R²は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、-COR⁴、-COOR⁴又は-SO₂R⁴を表し、ここでR⁴は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し；mは1以上の整数を表し、mが2以上の場合、m個のZ基は互いに同一でも相違していてもよく；Lは単結合または連結基を表し；nは1以上の整数を表し、nが2以上の場合、n個の(Z)・L基は互いに同一でも相違していてもよく；Aは置換基を有していてもよい複素環基を表し、M¹は水素原子またはアルカリ金属原子を表す。〕

【0006】一般式(1)で表される化合物は好ましくは、非感光性脂肪酸銀塩に吸着している。感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズは好ましくは10nm～45nmであり、より好ましくは10nm～40nmである。

【0007】本発明の別の側面によれば、支持体の一方面上に銀イオンのための還元剤、バインダー、非感光性脂肪酸銀塩及び感光性ハロゲン化銀を含有する白黒熱現像感光材料の製造方法において、下記一般式(1)で表される化合物を非感光性脂肪酸銀塩にあらかじめ吸着させる工程、平均粒子サイズが10nm～50nmである感光性ハロゲン化銀粒子を調製する工程、及び一般式

(1)で表される化合物が吸着した上記非感光性脂肪酸銀塩と上記感光性ハロゲン化銀粒子とを混合する工程を含むことを特徴とする、白黒熱現像感光材料の製造方法が提供される。

〔(Z)・L〕・ASM¹ 一般式(1)

〔一般式(1)中、Zは-SO₃M²、-COOR¹、-OH、-NHR²を表し、ここでM²は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、R¹は水素原子、アルカリ金属原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R²は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、-COR⁴、-COOR⁴又は-SO₂R⁴を表し、ここでR⁴は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し；mは1以上の整数を表し、mが2以上の場合、m個のZ基は互いに同一でも相違していてもよく；Lは単結合または連結基を表し；nは1以上の整数を表し、nが2以上の場合、n個の(Z)・L基は互いに同一でも相違していてもよく；Aは置換基を有していてもよい複素環基を表し、M¹は水素原子またはアルカリ金属原子を表す。〕

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の白黒熱現像感光材料の実施方法および実施態様について詳細に説明する。本発明の白黒熱現像感光材料は、支持体の一方面上に銀イオンのための還元剤、バインダー、非感光性脂肪酸銀塩及び感光性ハロゲン化銀を含有し、該感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが10nm～50nmであり、かつ下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするものである。なお、本明細書において「～」という表現は、その前後に記載されている数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。本発明において、一般式(1)で表される化合物は減感防止効果を奏するように使用される。減感防止効果を奏するように使用する態様の具体例としては、一般式(1)で表される化合物を非感光性脂肪酸銀塩に吸着させることが挙げられる。熱現像感光材料において、本発明の効果を発揮するためには、非感光性脂肪酸銀塩とハロゲン化銀とをそれぞれ独自に調製する。非感光性脂肪酸銀塩とハロゲン化銀とをそれぞれ独自に調製することによって、それぞれに必要な化合物を選択的に吸着させることができる。

なお、非感光性脂肪酸銀塩とハロゲン化銀とをそれぞれ

独自に調製する場合、調製の順序は限定されず、いずれか片方を先に調製してから他方を調製してもよく、あるいは両者を同時に別々に調製してもよい。

【0009】一般に、ハロゲン化銀には分光増感を施す必要があることから増感色素を吸着させるが、この増感色素は非感光性脂肪酸銀塩にも吸着することができる。本発明者は、塗布製造後感光材料を保管する過程で感度減少（減感）するのは増感色素が脂肪酸銀に徐々に移動することが原因であることを解明した。本発明者はさらに、この現象は後述の一般式（1）で表される化合物を非感光性有機酸銀塩にあらかじめ吸着させておくことによって顕著に改良できることを見出した。あらかじめ非感光性脂肪酸に一般式（1）の化合物を吸着させた後、ハロゲン化銀と混合し、速やかに塗布及び乾燥することによって本発明の効果が顕著に達成できる。特にハロゲン化銀の粒子サイズが小さい場合には、結晶晶癖の整ったハロゲン化銀粒子を形成することが難しく、増感色素の吸収にとって有利な（100）晶癖面が出にくいいため増感色素の吸着が顕著に弱まり増感色素が脂肪酸銀へ移動し易くなる。このような系において一般式（1）の化合物を添加する効果は顕著である。以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明の熱現像感光材料は、下記一般式（1）で表される水溶性のメルカプト化合物を含有することが必要である。

$[(Z)_nL]_mASM^1$ 一般式（1）

〔一般式（1）中、Zは $-SO_3M^2$ 、 $-COOR^1$ 、 $-OH$ 、 $-NHR^2$ を表し、ここで M^2 は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 R^1 は水素原子、アルカリ金属原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、 $-COR^1$ 、 $-COOR^1$ 又は $-SO_2R^1$ を表し、ここで R^1 は水素原子、脂肪酸基または芳香族基を表し；mは1以上の整数を表し、mが2以上の場合、m個のZ基は互いに同一でも相違していてもよく；Lは単結合または連結基を表し；nは1以上の整数を表し、nが2以上の場合、n個の（Z）_nL基は互いに同一でも相違していてもよく；Aは置換基を有していてもよい複素環基を表し、 M^1 は水素原子またはアルカリ金属原子を表す。〕

【0011】本明細書において、 M^1 、 M^2 または R^1 により表されるアルカリ金属原子としては、Li、NaまたはKなどが挙げられ、好ましくはNaである。本明細書において、 R^1 及び R^2 により表される炭素数1～6のアルキル基としては、炭素数1～6の直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせのアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基またはヘキシル基などが挙げられる。本明細書において、 R^1 で表される脂肪酸基としては、例えば、飽和または不飽和の炭素数

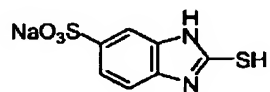
1～6の炭化水素基が挙げられ、好ましくは炭素数1～6のアルキル基である。本明細書において、 R^1 で表される芳香族基としては、例えば炭素数6～20のアリール基などが挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基またはアントリル基などが挙げられる。本明細書において、mは1以上の整数を表し、mが2以上の場合、m個のZ基は互いに同一でも相違していてもよい。mの上限は特に限定されないが、mは好ましくは1、2又は3であり、より好ましくは1または2である。

【0012】本明細書において、Lは単結合または連結基を表す。Lが単結合を表す場合、置換基Zは複素環基Aに直接結合する。Lが連結基を表す場合、連結基の具体例としては、炭素数1～6のアルキレン基、アリーレン基（例えば、フェニレン基など）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ （式中、Rは脂肪酸基または芳香族基を表し；脂肪酸基及び芳香族基の具体例は R^1 のそれらと同義である）またはそれらの組み合わせの連結基が挙げられる。上記した炭素数1～6のアルキレン基、並びにチオアルキレン基及びオキシアルキレン基中のアルキレン部分としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられ、これらは直鎖でも分枝鎖でもよい。また、置換基Z及び複素環基Aが連結基に結合する際の連結基上の位置は特に限定されない。連結基が $-S-$ または $-O-$ を含む場合、好ましくは、複素環基Aが、当該連結基中の $-S-$ または $-O-$ に結合する。連結基としては、前述のアルキレン基やアリーレン基の例のほか、 $-SCH_2-$ 、 $-SCH_2CH_2-$ 、 $-SCH(nC_4H_9)-$ 、 $-SCH_2CH_2N(CH_2-)_2-$ 、 $-SCH(nC_3H_7)-$ 、 $-OCH_2-$ などが挙げられる。本明細書において、nは1以上の整数を表し、nが2以上の場合、n個の（Z）_nL基は互いに同一でも相違していてもよい。mの上限は特に限定されないが、nは好ましくは1、2又は3であり、より好ましくは1または2である。

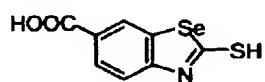
【0013】本明細書において、Aは置換基を有していてもよい複素環基を表す。複素環基としては、窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子から選択される少なくとも1個以上のヘテロ原子を有する芳香環基または縮合芳香環基が挙げられる。複素環の具体例としては、ベンゾイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフスチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、イミダゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンなどである。これらの複素環は、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子）、ヒドロキシ基、アミ

ノ基、カルボキシル基、アルキル基(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)、アルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアリール(置換基を有していてもよい)からなる置換基群から選*

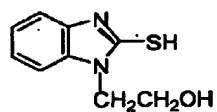
I-(1)



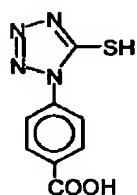
I-(3)



I-(5)



I-(7)



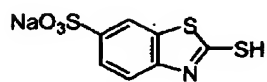
【0015】

* 択される置換基を有していてもよい。一般式(1)の化合物の好ましい具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるわけではない。

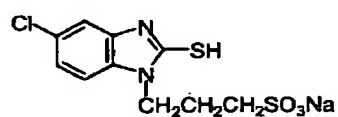
【0014】

【化1】

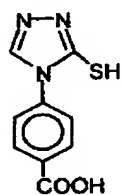
I-(2)



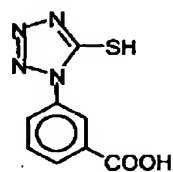
I-(4)



I-(6)



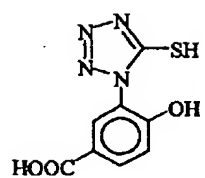
I-(8)



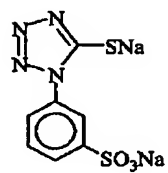
【化2】

(6)

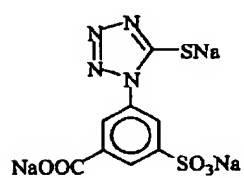
9
I - (9)



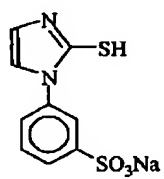
I - (11)



I - (13)

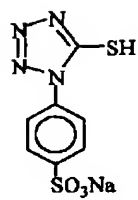


I - (15)

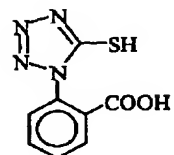


【0016】

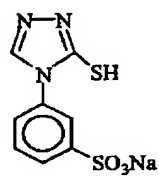
I - (10)



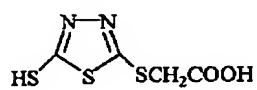
I - (12)



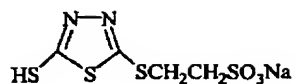
I - (14)



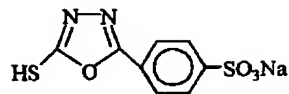
I - (16)



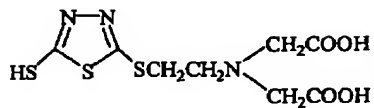
【化3】

11
I - (17)

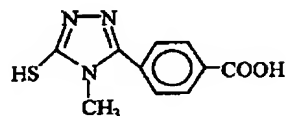
I - (18)



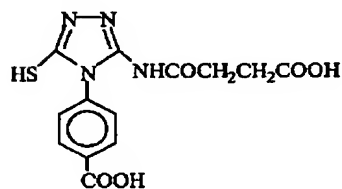
I - (19)



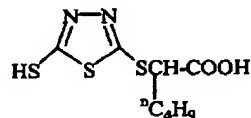
I - (20)



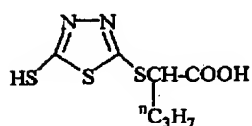
I - (21)



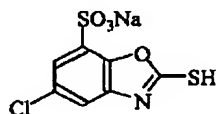
I - (22)



I - (23)

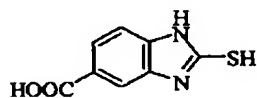
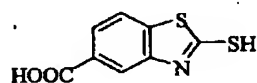


I - (24)

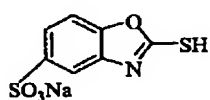


【0017】

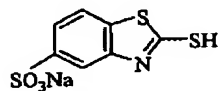
I - (25)

* * 【化4】
I - (26)

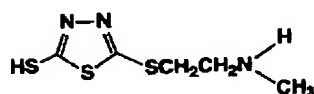
I - (27)



I - (28)



I - (29)



【0018】一般式(1)の化合物は脂肪酸銀に効率的に吸着し、脂肪酸銀をハロゲン化銀と混合した後もハロゲン化銀への移動が少ないため、減感防止剤としての機能を効率的に発揮する。特に一般式(1)においてZ

50

が-SO₃Mである化合物を用いることが好ましい。一般式(1)の水溶性メルカプト化合物の添加方法としては、ハロゲン化銀と混合する前に非感光性脂肪酸銀に吸着させておくことが好ましい。このような方法により一

般式(1)の化合物を添加することによって減感防止剤としての一般式(1)の化合物の効果が特に顕著に表れる。好ましい添加量は脂肪酸銀量1モルに対して 1×10^{-5} モル $\sim 1 \times 10^{-2}$ モル、より好ましくは 1×10^{-4} モル $\sim 5 \times 10^{-3}$ モル以下である。

【0019】本発明の白黒熱現像感光材料は非感光性脂肪酸銀塩を用いる。非感光性脂肪酸銀塩とは、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する脂肪酸の銀塩である。脂肪酸の銀塩のなかでも特に、炭素数が10 \sim 30、好ましくは15 \sim 28の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましく用いられる。好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、およびこれらの混合物などである。本発明に用いることができる脂肪酸銀塩の形状としては特に制限はないが、本発明においてはりん片状の有機脂肪酸銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の脂肪酸銀塩とは、次のようにして定義する。脂肪酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

【0020】このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、x(平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ 、より好ましくは $2.0 \geq x(\text{平均}) \geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq x(\text{平均}) < 1.5$ である。りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は0.01 μm \sim 0.23 μm が好ましく0.1 μm \sim 0.20 μm がより好ましい。c/bの平均は好ましくは1 \sim 6、より好ましくは1.05 \sim 4、さらに好ましくは1.1 \sim 3、特に好ましくは1.1 \sim 2である。

【0021】有機脂肪酸銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機脂肪酸銀塩の形状の測定方法としては透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機脂肪酸銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を

求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0022】本発明に用いられる脂肪酸銀は、上記に示した脂肪酸のアルカリ金属塩(Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる)溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。脂肪酸アルカリ金属塩は、上記脂肪酸をアルカリ処理することによって得られる。脂肪酸銀の調製は任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。脂肪酸銀の調製法としては、脂肪酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、硝酸銀水溶液の入った反応容器に予め調製した脂肪酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および脂肪酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0023】硝酸銀水溶液および脂肪酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する脂肪酸銀の粒子サイズ制御のために任意の濃度のものを用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。硝酸銀水溶液および脂肪酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した硝酸銀水溶液および脂肪酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは脂肪酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の0から50容量%が好ましく、0から25容量%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0024】添加される硝酸銀水溶液や脂肪酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性によりpHを調整することができる。pH調整のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する脂肪酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や脂肪酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調整することができる。脂肪酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。本発明に用いる脂肪酸銀は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。第3アルコールは総炭素数15以下のものが好ましく、10以下が

特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられる。第3アルコールの添加時期は脂肪酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、脂肪酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、脂肪酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、第3アルコールの使用量は脂肪酸銀調製時の溶媒としての水に対して重量比で0.01~10の範囲で任意に使用することができるが、0.03~1の範囲が好ましい。

【0025】本発明において好ましいりん片状の脂肪酸銀塩は、水溶性銀塩を含む水溶液と脂肪酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とを反応容器内で反応させる（反応容器内の液に有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液を添加する工程を含む。）際に、反応容器内の液（好ましくは、先行して入れた水溶性銀塩を含む水溶液、または水溶性銀塩を含む水溶液を先行することなく脂肪酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とはじめから同時に添加する場合は、後述のように、水もしくは水と第3アルコールとの混合溶媒であり、水溶性銀塩を含む水溶液を先行して入れる場合においても水または水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ入れておいてもよい。）と添加する脂肪酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液との温度差を20℃~85℃とする方法で製造されることが好ましい。このような温度差を脂肪酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液の添加中に維持することによって、脂肪酸銀塩の結晶形態等が好ましく制御される。

【0026】本発明で用いる水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましく、水溶液における水溶性銀塩濃度としては、0.03mol/l~6.5mol/lが好ましく、より好ましくは、0.1mol/l~5mol/lであり、この水溶液のpHとしては2~6が好ましく、より好ましくはpH3.5~6である。また、炭素数4~6の第3アルコールが含まれていてもよく、その場合は水溶性銀塩の水溶液の全体積に対し、体積として70%以下であり、好ましくは50%以下である。また、その水溶液の温度としては0℃~50℃が好ましく、5℃~30℃がより好ましく、後述のように、水溶性銀塩を含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液を同時添加する場合は、5℃~15℃が最も好ましい。

【0027】脂肪酸アルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kなどである。脂肪酸アルカリ金属塩は、脂肪酸にNaOHまたはKOHを添加することにより調製される。このとき、アルカリの量を脂肪酸の等量以下にして、未反応の脂肪酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存脂肪酸量は全脂肪酸1molに対し3mol%~50mol%であり、好ましくは3mol%~30mol%である。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和させることで調製してもよい。ま

た、脂肪酸銀塩の要求される特性によりpHを調節することができる。pH調節のためには、任意の酸やアルカリを使用することができる。さらに、水溶性銀塩を含む水溶液、脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液、あるいは反応容器の液には、例えば特開昭62-65035号公報の一般式(1)で示されるような化合物、また、特開昭62-150240号公報に記載のような水溶性基含有Nヘテロ環化合物、特開昭50-101019号公報記載のような無機過酸化化合物、特開昭51-78319号公報記載のようなイオウ化合物、特開昭57-643号公報記載のジスルフィド化合物、また過酸化水素等を添加することができる。

【0028】脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液としては、液の均一性を得るため炭素数4~6の第3アルコールと水との混合溶媒であることが好ましい。炭素数がこれを越えると水との相溶性が無く好ましくない。炭素数4~6の第3アルコールの中でも、最も水との相溶性のあるtert-ブタノールが最も好ましい。第3アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、脂肪酸銀塩形成時に弊害を生じるため先に述べたように好ましくない。脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液に併用される第3アルコール量は、この第3アルコール水溶液中の水分の体積に対し、溶媒体積として3%~70%であり、好ましくは5%~50%である。脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液における有機酸アルカリ金属塩の濃度は、重量比として、7重量%~50重量%であり、好ましくは、7重量%~45重量%であり、さらに好ましくは、10重量%~40重量%である。反応容器に添加する脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度としては、脂肪酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるに必要な温度に保っておく目的で50℃~90℃が好ましく、より好ましくは60℃~85℃がより好ましく、65℃~85℃が最も好ましい。また、反応の温度を一定にコントロールするために上記範囲から選ばれるある温度で一定にコントロールされることが好ましい。

【0029】本発明において好ましく用いられる脂肪酸銀塩は、i) 水溶性銀塩を含む水溶液が先に反応容器に全量存在する水溶液中に脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液をシングル添加する方法か、またはii) 水溶性銀塩の水溶液と脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が、反応容器に同時に添加される時期が存在する方法（同時添加法）によって製造される。本発明においては、脂肪酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くする点で後者の同時に添加される方法が好ましい。その場合、総添加量の30容量%以上が同時に添加されることが好ましく、より好ましくは50~75容量%が同時に添加されることである。いずれかを先行して添加する場合は水溶性銀塩の溶液を先行させる方が好ましい。いずれの場合においても、反応容器

中の液（前述のように先行して添加された水溶性銀塩の水溶液または先行して水溶性銀塩の水溶液を添加しない場合には、後述のようにあらかじめ反応容器中に入れられている溶媒をいう。）の温度は、好ましくは $5^{\circ}\text{C}\sim 75^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $5^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $10^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールされることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

【0030】脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液と反応容器中の液との温度の温度差は、 $20^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。この場合脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液の温度の方が高いことが好ましい。これにより、高温の脂肪酸アルカリ金属塩の第3アルコール水溶液が反応容器で急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で脂肪酸銀塩化する速度が好ましく制御され、脂肪酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができる。また同時に熱現像材料、特に熱現像感光材料として性能をより向上させることができる。反応容器中には、あらかじめ溶媒を含有させておいてもよく、あらかじめ入れられる溶媒には水が好ましく用いられるが、前記第3アルコールとの混合溶媒も好ましく用いられる。脂肪酸アルカリ金属の第3アルコール水溶液、水溶性銀塩の水溶液、あるいは反応液には水性媒体可溶な分散助剤を添加することができる。分散助剤としては、形成した脂肪酸銀塩を分散可能なものであればいずれのものでもよい。具体的な例は、後述の脂肪酸銀塩の分散助剤の記載に準じる。

【0031】脂肪酸銀塩調製法においては、銀塩形成後に脱塩・脱水工程を行うことが好ましい。その方法は特に制限はなく、周知・慣用の手段を用いることができる。例えば、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法、また、遠心分離沈降による上澄み除去等も好ましく用いられる。脱塩・脱水は1回でもよいし、複数繰り返してもよい。水の添加および除去を連続的に行ってもよいし、個別に行ってもよい。脱塩・脱水は最終的に脱水された水の伝導度が好ましくは $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、最も好ましくは $60\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になる程度に行う。この場合の伝導度の下限に特に制限はないが、通常 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度である。さらに、熱現像材料、特に熱現像感光材料の塗布面状を良好にするためには、有機銀塩の水分散物を得て、これを高压で高速流に変換し、その後圧力降下することによって再分散し、微細水分散物とすることが好ましい。この場合の分散媒は水のみであることが好ましいが、20重量%以下であれば有機溶媒を含んでいてもよい。

【0032】脂肪酸銀塩を微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキ

サー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用い、機械的に分散することができる。高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない均一な有機脂肪銀塩固体分散物を得るには画像形成媒体である有機脂肪銀塩粒子の破損や高温化を生じさせない範囲で、大きな力を均一に与えることが好ましい。そのためには脂肪酸銀塩及び分散剤水溶液からなる水分散物を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法が好ましい。上記のような再分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」（梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版（株）、p357～403）、「化学工学の進歩 第24集」（社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、棋書店、p184～185）、特開昭59-49832号公報、米国特許第4533254号明細書、特開平8-137044号公報、特開平8-238848号公報、特開平2-261525号公報、特開平1-94933号公報等に詳しいが、本発明での再分散法は、少なくとも脂肪酸銀塩を含む水分散液を高压ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0033】高压ホモジナイザーについては、一般には（a）分散質が狭間隙（ $75\mu\text{m}\sim 350\mu\text{m}$ 程度）を高压、高速で通過する際に生じる「せん断力」、（b）高压化の狭い空間で液-液衝突、あるいは壁面衝突させるときに生じる衝撃力は変化させずにその後の圧力降下によるキャビテーション力をさらに強くし、均一で効率のよい分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高压で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。上記液-液衝突としては、マイクロフルイダイザーのY型チャンバー、後述の特開平8-103642号公報に記載のような球形型の逆止弁を利用した球形チャンバーなどが挙げられ、液-壁面衝突としては、マイクロフルイダイザーのZ型チャンバー等が挙げられる。使用圧力は一般には $100\sim 600\text{kg}/\text{cm}^2$ 、流速は数 $\text{m}\sim 30\text{m}/\text{秒}$ の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。このような装置の代表例としてゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製のマイクロフルイダイザー、みづほ工業（株）製のマイクロフルイダイザー、特殊機化工業（株）製のナノマイザー等が挙げ

られる。特開平8-238848号公報、同8-103642号公報、米国特許第4,533,254号明細書にも記載されている。

【0034】脂肪酸銀塩は、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が200m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が900kg/cm²～3000kg/cm²の範囲が好ましく、さらに流速が300m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が1500kg/cm²～3000kg/cm²の範囲であることがより好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できる。通常は1～10回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で1～3回程度が選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性・写真性の観点で好ましくなく、90℃を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、前記の高圧、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5℃～90℃の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは5℃～80℃の範囲、特に5℃～65℃の範囲に保たれていることが好ましい。特に、1500kg/cm²～3000kg/cm²の範囲の高圧の分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、2重管や3重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5～10℃の冷水、また、必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することができる。

【0035】脂肪酸銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号公報、国際公開W088/04794号公報などに記載のアニオン性界面活性剤、特開平9-179243号公報に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いること

ができる。

【0036】分散助剤は、分散前に脂肪酸銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の脂肪酸銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め脂肪酸銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して脂肪酸銀塩粉末またはウェットケーキとしてもよい。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしてもよい。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機酸溶媒を使用してもよく、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0037】分散操作に先だって、原料液は、粗分散（予備分散）される。粗分散する手段としては公知の分散手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用してもよく、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。感光性銀塩水溶液は、微細分散された後に混合され、感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像感光材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像感光材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。

【0038】有機脂肪酸銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。平均粒子サイズ0.05μm～10.0μmの固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ0.1μm～5.0μm、更に好ましくは平

均粒子サイズ0.1 μm ~2.0 μm である。本発明において好ましく用いられる脂肪酸銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも脂肪酸銀塩と水から成るものである。脂肪酸銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、脂肪酸銀塩の全体に占める割合は5~50重量%であることが好ましく、特に10~30重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、脂肪酸銀塩に対して1~30重量%、特に3~15重量%の範囲が好ましい。有機銀塩は所望の量で使用するが、熱現像感光材料1 m^2 当たりの銀量として0.1~5 g/m^2 が好ましく、さらに好ましくは1~3 g/m^2 である。

【0039】本発明の熱現像感光材料は感光性ハロゲン化銀を含有する。本発明で用いられる感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズは10 nm ~50 nm であり、より好ましく10 nm ~45 nm 、さらに好ましくは10 nm ~40 nm である。なお、感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズは、本明細書中以下の実施例2にも記載される通り、粒子形成時の液温を変更すること及び黄血塩（フェロシアン化カリウム）の添加量を調節することによって、調節することができる。ここでいう平均粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。この平均粒子サイズは電子顕微鏡による観察などにより容易に測定することができる。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0040】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外

表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0041】本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1~18族までを示す）の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの金属錯体については特開平11-65021号公報の段落番号0018~0024に記載されている。本発明においてはその中でもハロゲン化銀粒子中にイリジウム化合物を含有させることが好ましい。イリジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。これらイリジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} モル~ 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-7} モル~ 5×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。

【0042】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば[Fe(CN)]⁴⁻）、脱塩法、化学増感法については特開平11-84574号公報の段落番号0046~0050、特開平11-65021号公報の段落番号0025~0031に記載されている。特に粒子形成後に、黄血塩を添加することによって粒子成長を抑制する方法は好ましく用いられる。

【0043】本発明において使用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択

することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103～0109、特開平10-186572号公報の一般式(II)で表される化合物、欧州特許公開E P 0803764A1号公報の第19頁第38行～第20頁第35行に記載されている。これらのうち本発明において特に好ましい増感色素は、 $-COOR^1$ 基を有する増感色素である。ここで R^1 は水素原子、アルカリ金属原子、又は炭素数1～6のアルキルを表す。このような基をもった増感色素で分光増感されたハロゲン化銀が、本発明で用いる水溶性メルカプト化合物との組み合わせにおいて特に顕著に経時減感が少なくなり好ましい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

【0044】本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボニル化合物などを用いることができる。具体的には、特開平11-65021号公報の段落番号0030に記載の文献に記載の化合物を挙げることができる。特に特開平5-313284号公報中の一般式(I I)，(I I I)，(I V)で示される化合物が好ましい。本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。

【0045】本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、好ましくは7～10であり、温度としては40～95℃、好ましくは44～70℃である。本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用して

もよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。感光性ハロゲン化銀の添加量は、感光材料1m²当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6g/m²であることが好ましく、0.05～0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.1～0.4g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀0.01モル～0.5モルが好ましく、0.03モル～0.3モルがより好ましく、0.07モル～0.25モルが特に好ましい。

【0046】上記したように各々別々に調製された脂肪酸銀塩とハロゲン化銀は塗布前に混合してから塗布される。ハロゲン化銀を脂肪酸銀塩塗布液中へ添加する好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前にであるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0047】本発明の熱現像感光材料は銀イオンのための還元剤を含む。銀イオンのための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開E P 0803764A1号公報の第7頁第34行～第18頁第12行に記載されている。本発明においては特にビスフェノール類還元剤(例えば、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン)が好ましい。還元剤の添加量は0.01～5.0g/m²であることが好ましく、0.1～3.0g/m²であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40%モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

【0048】よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなど

のオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置の異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0049】本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30重量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能で、特に25℃相対湿度60%での平衡含水率が2重量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70重量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。また「25℃相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

25℃相対湿度60%における平衡含水率 = $\{(W1 - W0) / W0\} \times 100$ (重量%)

【0050】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。本発明で用いるバインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は2重量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01重量%～1.5重量%、さらに好ましくは0.02重量%～1重量%が望ましい。本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、い

ずれも好ましい。本発明において好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂（例えばSBR樹脂）、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0051】前記「水系溶媒」とは、組成の30重量%以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は重量%、分子量は数平均分子量である。

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)

P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)

P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)

P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)

P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)

P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)-のラテックス(分子量130000)

P-13;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)-のラテックス(分子量33000)

【0052】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。

MMA;メチルメタクリレート、EA;エチルアクリレ

ート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。以上に記載したポリマーラテックスは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP 10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502、L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0053】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99重量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0054】本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30重量%以下、より好ましくは20重量%以下が好ましい。本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層(即ち、画像形成層)は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比

は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。画像形成層の全バインダー量は0.2~30g/m²、より好ましくは1~15g/m²の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0055】本発明の熱現像感光材料の作製に用いる有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す)は、水を30重量%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50重量%以上、より好ましくは70重量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/他、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は重量%)。

【0056】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第20頁第57行~第21頁第7行に記載のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111~0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開平10-339934号公報

の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物(具体的にはトリプロモメチルナフチルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン等)が好ましい。カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号0113の水銀(II)塩、同号公報の段落番号0114の安息香酸類が挙げられる。

【0057】本発明の熱現像感光材料は、カブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報に記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報に記載の化合物、特開昭60-153039号公報に記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期として

10

20

30

40

50

は塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モル～2 モルが好ましく、 1×10^{-3} モル～0.5 モルがさらに好ましい。

【0058】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平 10-62899 号公報の段落番号 0067～0069、特開平 10-186572 号公報の一般式 (I) で表される化合物及びその具体例として段落番号 0033～0052、欧州特許公開 EP 0803764 A1 号公報の第 20 ページ第 36～56 行に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0059】本発明では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平 10-62899 号公報の段落番号 0054～0055、欧州特許公開 EP 0803764 A1 号公報の第 21 頁第 23～48 行に記載されており、特に、フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または 4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび 2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または 4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび 2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）；フタラジン類とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸誘導体の組合せが好ましい。

【0060】本発明の熱現像感光材料の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平 11-65021 号公報の段落番号 0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤については、同号公報の段落番号 0118、特願平 11-91652 号明細書に記載の一般式 (I11)～(V) の化合物（具体的化合物：化 21～化 24）、硬調化促進剤については特開平 11-65021 号公報の段落番号 0102 に記載されている。本発明の熱現像感光材料には、画像形成層の付着防

止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層については、特開平 11-65021 号公報の段落番号 0119～0120 に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール (PVA) を用いることも好ましい。PVA としては、完全けん化物の PVA-105 [ポリビニルアルコール (PVA) 含有率 94.0 重量%以上、けん化度 98.5 ± 0.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.5 重量%以下、揮発分 5.0 重量%以下、粘度 (4 重量%、20℃) 5.6 ± 0.4 CPS]、部分けん化物の PVA-205 [PVA 含有率 94.0 重量%、けん化度 88.0 ± 1.5 モル%、酢酸ナトリウム含有率 1.0 重量%、揮発分 5.0 重量%、粘度 (4 重量%、20℃) 5.0 ± 0.4 CPS]、変性ポリビニルアルコールの MP-102、MP-202、MP-203、R-1130、R-2105 (以上、クラレ (株) 製の商品名) などが挙げられる。保護層 (1 層当たり) のポリビニルアルコール塗布量 (支持体 1 m² 当たり) としては 0.3～4.0 g/m² が好ましく、0.3～2.0 g/m² がより好ましい。

【0061】本発明で用いる画像形成層塗布液の調製温度は 30℃～65℃がよく、さらに好ましい温度は 35℃～60℃、より好ましい温度は 35℃～55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が 30℃～65℃に維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。本発明における有機銀塩含有流体または熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファアーイースト株式会社製 RFS フルードスペクトロメーターが好ましく用いられ 25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度 0.1 S⁻¹ における粘度は 400 mPa・s 以上 100,000 mPa・s 以下が好ましく、さらに好ましくは 500 mPa・s 以上 20,000 mPa・s 以下である。また、剪断速度 1000 S⁻¹ においては 1 mPa・s 以上 200 mPa・s 以下が好ましく、さらに好ましくは 5 mPa・s 以上 80 mPa・s 以下である。

【0062】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」(高分子刊行会発行)などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききこと、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0063】本発明で用いる熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0064】本発明の熱現像感光材料の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらについては国際公開W098/36322号公報に詳細に記載されている。本発明の熱現像感光材料の感光性層に用いる好ましい染料および顔料としてはアントラキノン染料、アゾメチン染料、インドアニリン染料、アゾ染料、アントラキノン系のインダントロン顔料（C. I. Pigment Blue 60など）、フタロシアニン顔料（C. I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C. I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど）、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料（群青、コバルトブルーなど）が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料1m²当たり1μg～1gの範囲で用いることが好ましい。本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号公報の段落番号0123～0124に記載されている。

【0065】本発明の熱現像感光材料の非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させることが好ましい。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から（1）感光性層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（2）複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、（3）感光性層と支

持体との間に設けられる下塗り層、（4）感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、（1）または（2）の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、（3）または（4）の層として感光材料に設けられる。消色染料と塩基プレカーサーとは、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。

【0066】消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像感光材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許第4199363号明細書、西独特許公開25141274号公報、同2541230号公報、欧州特許公開EP029104号公報および特公昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開W088/00723号公報に記載がある。消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1g/m²程度であり、特に好ましくは、0.01～0.2g/m²程度である。なお、このように染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0067】本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。本発明においては、搬送性改良のためにマツト剤を添加することが好ましく、マツト剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0126～0127に記載されている。マツト剤は感光材料1m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400mg/m²、より好ましくは5～300mg/m²である。また、乳剤面のマツト度は星屑故障が生じなければいかなるようでもよいが、ベック平滑度が30秒～2000秒が好ましく、特に40秒～1500秒が好ましい。本発明においてバック層のマツト度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。本発明において、マツト剤は感光材料の最外面層もしくは最外面層と

10

20

30

40

50

して機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報の段落番号0128~0130に記載されている。

【0068】本発明の熱現像感光材料の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby, M.F. Edwards, A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0069】本発明に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0132、溶剤については同号公報の段落番号0133、支持体については同号公報の段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号公報の段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報の段落番号0136に記載されている。透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号公報の実施例記載の染料-1)で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体の下塗り技術については特開平11-84574号公報、同10-186565号公報等に記載されている。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報等の技術を適用することもできる。本発明の熱現像感光材料は、モノシート型(受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型)であることが好ましい。本発明の熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参

考にすることができる。

【0070】本発明の熱現像感光材料はいかなる塗布方法で作製されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0071】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764A1号公報、同EP883022A1号公報、WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報~同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報~同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報~同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報も挙げられる。

【0072】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度

としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【0073】本発明の感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。レーザー光としては、ガスレーザー(Ar⁺、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。レーザー光はシングルモードレーザーが利用できるが、特開平11-65021号公報の段落番号0140に記載の技術を用いることができる。レーザー出力としては、1mW以上のものが好ましく、10mW以上のものがより好ましく、40mW以上の高出力のものが更に好ましい。その際、複数のレーザーを合波してもよい。レーザー光の径としてはガウシアンビームの1/e²スポットサイズで30～200μm程度とすることができる。露光部及び熱現像部を備えたレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。

*

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗り層塗布液の作成

処方(1)(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-515GB(30重量%溶液)	234g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル	
(平均エチレンオキシド数=8.5)10重量%溶液	21.5g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)	0.91g
蒸留水	744ml

【0078】

処方(2)(バック面第1層用)

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス	158g
(固形分40重量%、ブタジエン/スチレン重量比=32/68)	

*【0074】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。これらの使用において、形成された黑白画像をもとにして、医療診断用では富士写真フイルム(株)製の複製用フイルムMI-Dupに複製画像を形成したり、印刷用では富士写真フイルム(株)製の返し用フイルムDO-175、PDO-100やオフセット印刷版に画像を形成するためのマスクとして使用できることは言うまでもない。以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されることはない。

【0075】

【実施例】実施例1

(PET支持体の作成) テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをベレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0076】(表面コロナ処理) ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0077】

2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S- トリアジンナトリウム塩 8重量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0079】

処方(3) (バック面側第2層用)

SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1重量比、平均粒径0.038 μ m、17重量%分散物)	84g
ゼラチン(10%水溶液)	89.2g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子)	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1重量%水溶液	10ml
NaOH(1%)	6ml
プロキセル(ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0080】(下塗り支持体の作成)上記厚さ175 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に下塗り塗布液処方(1)をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に下塗り塗布液処方(2)をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に下塗り塗布液処方(3)をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0081】(バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルフォンを28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールNを10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μ mの、塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0082】(染料固体微粒子分散液の調製)シアニン染料化合物13を9.6gおよびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μ mの染料固体微粒子分散液を得た。

【0083】(ハレーション防止層塗布液の調製)ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5 μ m)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製

した。

【0084】(バック面保護層塗布液の調製)容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度15]0.15g、C₈F₁₇SO₃Kを32mg、C₈F₁₇SO₂N(C₃H₇)(CH₂CH₂O)₄(CH₂)₄-SO₃Naを64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0085】《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421mlに1重量%臭化カリウム溶液8.0mlを加え、さらに1N硝酸を8.2ml、フタル化ゼラチン20gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、37℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200mlに希釈した溶液Bを準備し、コントロールダブルジェット法でpAgを8.1に維持しながら、溶液Aの全量を一定流量で1分間かけて添加した。溶液Bは、コントロールダブルジェット法にて添加した。その後3.5重量%の過酸化水素水溶液を30ml添加し、さらにベンツイミダゾールの3重量%水溶液を36ml添加した。その後、再び溶液Aを蒸留水で希釈して317.5mlにした溶液A2と、溶液Bに対して最終的に銀1モル当たり1 $\times 10^{-4}$ モルになるよう6塩化イリジウム酸3カリウム塩を溶解し、液量を溶液Bの2倍の400mlまで蒸留水で希釈した溶液B2を用いて、やはりコントロ

ールドダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液A2を10分間かけて全量添加した。溶液B2は、コントロールダブルジェット法で添加した。その後、黄血塩（フェロシアン化カリウム）1重量%水溶液を5ml添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【0086】できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.043\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数18%の臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカム法を用いて60%と求められた。上記乳剤を38℃に攪拌しながら維持して、ベンゾイソチアゾリノン 0.035g （3.5重量%メタノール溶液で添加）に加え、40分後に分光増感色素Aの固体分散物（ゼラチン水溶液）を銀1モル当たり 5×10^{-3} モルに加え、1分後に47℃に昇温し、20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して 3×10^{-5} モルに加え、さらに2分後にテルル増感剤Bを銀1モル当たり 5×10^{-5} モル加えて90分間熟成した。熟成終了間際に、N、N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの0.5重量%メタノール溶液を5mlに加え、温度を31℃に下げ、フェノキシエタノールの3.5重量%メタノール溶液5ml、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールを銀1モル当たり 7×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 6.4×10^{-3} モルを添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0087】《りん片状脂肪酸銀塩の調製》ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22-85R）87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ6分20秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配

管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。

【0088】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。（a, b, cは本文の規定）

乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用）の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0089】《還元剤の25重量%分散物の調製》1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の20重量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25重量%になるように調整し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.42\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0090】《有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1の調製》トリプロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20重量%水溶液2.5kgと、ト

リイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液213gと、水10kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20重量%になるように調整し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0091】《有機ポリハロゲン化合物の25重量%分散物-2の調製》有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェニル)スルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25重量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.38 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0092】《有機ポリハロゲン化合物の30重量%分散物-3の調製》有機ポリハロゲン化合物の20重量%分散物-1と同様に、但し、トリプロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリプロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20重量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が30重量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

【0093】《フタラジン化合物の5重量%溶液の調製》8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20重量%水溶液3.15kgと6-イソプロピルフタラジンの70重量%水溶液14.28kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5重量%液を調製した。

【0094】《顔料の20重量%分散物の調製》C.I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよ

く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【0095】《SBRラテックス40重量%の調製》限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22重量%になるよう添加した。更にNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン:NH₄⁺イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40重量%であった。(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)

平均粒径0.1 μ m、濃度45%、25℃相対湿度60%における平衡含水率0.6重量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0096】《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》上記で得た顔料の20重量%水分散物を1.1g、有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20重量%水溶液5g、上記25重量%還元剤分散物25g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1、-2、-3を5:1:3(重量比)で総量16.3g、限外濾過(UF)精製しpH調整したSBRラテックス40重量%を106g、フタラジン化合物の5重量%溶液を18mlおよび化合物I-(11)の0.1重量%水溶液を1ml添加してよく攪拌した。ハロゲン化銀乳剤1を有機酸銀1モル当たりハロゲン化銀0.1モルとなるように添加後よく混合して乳剤層塗布液を調製し、そのままコーティングダイへ有機酸銀塗布量が銀量換算で1.5g/m²となるように送液し、塗布した。上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa·s]であった。レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa·s]であった。

【0097】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10重量%水溶液772g、顔料の20重量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレ

10

20

30

40

50

ート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比64／9／20／5／2）ラテックス27.5重量％液226gにエアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量％水溶液を2m1、フタル酸二アンモニウム塩の20重量％水溶液を10.5m1、総量880gになるように水を加えて中間層塗布液とし、10m1/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で21[mPa・s]であった。

【0098】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比64／9／20／5／2）ラテックス27.5重量％液80g、フタル酸の10重量％メタノール溶液を23m1、4-メチルフタル酸の10重量％水溶液23m1、1Nの硫酸を28m1、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量％水溶液を5m1、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4重量％のクロムみょうばん26m1を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6m1/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で17[mPa・s]であった。

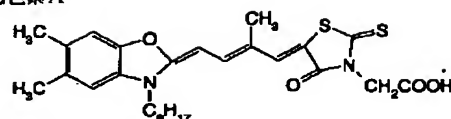
【0099】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート／スチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合重量比64／9／20／5／2）ラテックス27.5重量％液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5重量％溶液を3.2m1、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル）エーテル〔エチレンオキシド平均重合度=15〕の2重量％水溶液を32m1、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5重量％溶液を23m1、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.7μm）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径6.4

μm）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、1Nの硫酸を44m1、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4重量％のクロムみょうばんと0.67重量％のフタル酸を含有する水溶液445m1を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3m1/m²になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で9[mPa・s]であった。

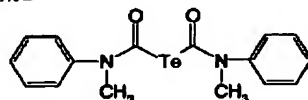
10 【0100】《熱現像感光材料の作成》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m²となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層（ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m²）、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.14～0.28mmに、また、塗布液の吐出スリット幅に対して塗布幅が左右ともに各0.5mm広がるように調節し、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。その際、支持体は帯電しないようにハンドリング及び温湿度を制御し、更に塗布直前にイオン風で除電した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を200秒間吹き当てた後70℃の乾燥ゾーンを20秒間通した後、90℃の乾燥ゾーンを10秒間通し、その後25℃に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7m/secであった。作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。このようにして下記の表1に記載の白黒熱現像感光材料試料8を作製した。

【0101】

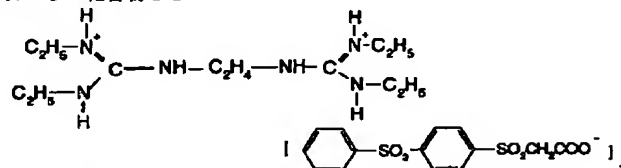
【化5】

45
分光増感色素A

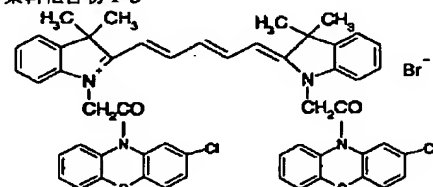
テルル増感剤B



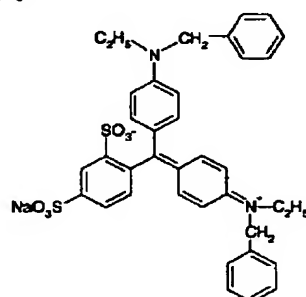
塩基プレカーサー化合物11



シアニン染料化合物13



青色染料化合物14



【0102】実施例2

《ハロゲン化銀乳剤2, 3, 4, 5の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温を変更することおよび黄血塩（フェロシアン化カリウム）の添加量を調節して表1に示すような粒子サイズのハロゲン化銀粒子を得た。なお、増感色素Aはハロゲン化銀の表面積に応じて添加量を変更させるとともに、テルル増感剤Bは最適感度になるようにその添加量を調節した。その他は実施例1と同様にして、表1に記載の試料6、7、9及び10を得た。また試料6～10と同様にして、た

【0103】実施例3

実施例1, 2で得られた感光材料を以下の様に評価した。

＜最高光学濃度Dmaxの評価＞富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L（最大60mW（III B）出力の660nm半導体レーザー搭載）に

て試料を露光・熱現像（約120℃）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。最も露光量の多いところの光学濃度を最高光学濃度Dmaxとして評価した。

＜保存による減感の評価＞各試料を25℃相対湿度40%の温湿度で20時間調湿したのち、2つに分けて防湿袋の中に入れ密閉した。一方の試料は40℃の温度の部屋に30日間保管した。もう1つの試料は10℃の部屋に30日間保管した。このようにして得られた2つの試料を、Dmaxの評価と同様にして富士メディカルレーザーイメージャーにより露光・現像し、被り+光学濃度1.0が得られるレーザーの露光量の逆数を感度とした。40℃の部屋で保管した試料の感度を10℃の部屋で保管した試料の感度で割った値、すなわち減感した割合%を保存による減感%とした。試料1～10それぞれについて評価を行った結果を表1に示す。

【0104】

【表1】

47

48

試料No.	ハロゲン化銀の 粒子サイズ	メルカプト 化合物	保存による 減感(%)	Dmax	備考
1	28nm	—	10	4.2	比較例
2	36nm	—	10	3.9	比較例
3	43nm	—	40	3.7	比較例
4	47nm	—	70	3.6	比較例
5	60nm	—	90	3.4	比較例
6	28nm	I-(11)	75	4.2	本発明
7	36nm	I-(11)	80	3.9	本発明
8	43nm	I-(11)	80	3.7	本発明
9	47nm	I-(11)	85	3.6	本発明
10	60nm	I-(11)	92	3.4	比較例

【0105】表1から明らかなように本発明の試料6、7、8及び9はDmaxも高く、かつ保存時の減感も実用上問題の無いレベルまで抑えられ好ましいことが分かる。これらの結果より、本発明で用いるメルカプト化合物はハロゲン化銀のサイズが小さく、減感が顕著である領域において保存による減感を顕著に改良する効果を有することが分かる。

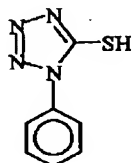
【0106】実施例4

実施例1と同様にして、ただし使用するハロゲン化銀のサイズと、化合物I-(11)の代わりに表2記載の化合物を添加することによって試料11～17を作製した。実施例3と同様にしてDmaxと保存による減感を評価した結果を表2に示す。比較試料15～17の作製に用いた比較化合物1～3の化学構造を以下に示す。

【0107】

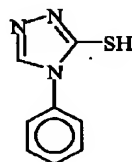
【化6】

比較化合物1

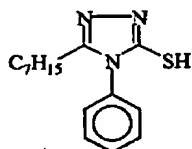


30

比較化合物2



比較化合物3



40

試料No.	ハロゲン化銀の 粒子サイズ	メルカプト 化合物	保存による 減感 (%)	Dmax	備考
11	36nm	I-(10)	80	3.9	本発明
12	36nm	I-(14)	70	3.9	本発明
13	36nm	I-(15)	65	3.9	本発明
14	36nm	I-(17)	65	3.9	本発明
15	36nm	比較化合物1	10	3.9	比較例
16	36nm	比較化合物2	15	3.9	比較例
17	36nm	比較化合物3	6	3.95	比較例

【0109】表2から明らかなように、本発明で用いる一般式(1)の化合物を使用した感光材料では、保存による減感が顕著に改良されていることが分かる。

【0110】

【発明の効果】本発明により、高いDmaxを達成すると同時に経時保存において感度減少(減感)が少ない優れた熱現像感光材料を提供することが可能になった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.